

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. November 2001 (29.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/90204 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 10/00, 4/24

Köppel II/11, 67098 Bad Dürkheim (DE). VOGT, Heinz
[DE/DE]; Prancstrasse 30, 67061 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05452

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Mai 2001 (14.05.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 25 292.3 22. Mai 2000 (22.05.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; Am Yachthafen 2, 77694 Kehl (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MIHAN, Shahram [IR/DE]; Rossinistrasse 12, 67061 Ludwigshafen (DE). LUX, Martin [DE/DE]; Mainstrasse 4, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). ROHDE, Wolfgang [DE/DE]; Fritz-Ober-Strasse 21, 67346 Speyer (DE). DECKERS, Andreas [DE/DE]; Schulstrasse 11, 55234 Flomborn (DE). KÖLLE, Peter [DE/DE]; Auf dem

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMERIZATION CATALYST USED FOR PRODUCING POLYOLEFINS THAT HAVE EXCELLENT COMBINED PROPERTIES

(54) Bezeichnung: POLYMERISATIONSKATALYSATOR ZUR HERSTELLUNG VON POLYOLEFINEN MIT HERVORRA-
GENDEN EIGENSCHAFTSKOMBINATIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a catalyst used for polymerizing olefins. The inventive method comprises the following steps: a) producing a finely divided silica xerogel, b) loading said xerogel, starting from a solution of chromium trioxide or a chromium compound that is converted to chromium trioxide under the conditions of step c), with chromium, and c) activating the resulting product in a water-free gas flow that contains oxygen in a concentration of more than 10 % by volume at a temperature of from 400 to 1100 °C, and doping the product in step b) or in step c) with a fluorinating agent. The invention further relates to a catalyst used for polymerizing olefins that is obtained according to the inventive method and to a method for polymerizing olefins according to which an olefin or an olefinic mixture is polymerized in the presence of a catalyst, using an inventive catalyst.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Polymerisation von Olefinen, umfassend: a) Herstellung eines feinteiligen Kieselsäure-Xerogels; b) Beladen des Xerogels aus einer Lösung von Chromtrioxid oder einer unter den Bedingungen der Stufe c) in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung heraus mit Chrom, und c) Aktivierung des resultierenden Produkts in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Vol.-% enthaltenden Gasstrom bei einer Temperatur von 400 bis 1100 °C, wobei, in Stufe b) oder in Stufe c) eine Fluorid-Dotierung mit einem Fluorierungsmittel durchgeführt wird. Des weiteren betrifft die Erfindung einen Katalysator für die Polymerisation von Olefinen, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowie ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, in dem man ein Olefin oder ein Olefingemisch in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert, wobei ein erfindungsgemäßer Katalysator eingesetzt wird.

WO 01/90204 A1

**Polymerisationskatalysator zur Herstellung von Polyolefinen
mit hervorragenden Eigenschaftskombinationen**

- 5 Die Erfindung betrifft einen Polymerisationskatalysator auf Basis von Kieselgel-geträgerten Chromkatalysatoren.

Polymerisationskatalysatoren, die Kieselgel oder modifiziertes Kieselgel als Trägermaterial und Chrom als aktive Komponente enthalten, spielen eine wesentliche Rolle für
10 die Herstellung von High-Density-Polyethylen (HD-PE). Die Bedingungen bei der Herstellung der Träger und der Katalysatoren bestimmen die chemische Zusammensetzung, Porenstruktur, Teilchengröße und Form der Katalysatoren. Vor der Polymerisation werden die Katalysatoren bei hohen Temperaturen aktiviert, um Chrom auf der Katalysatoroberfläche als Cr(VI)-Spezies zu stabilisieren. Diese Spezies wird durch Zugabe von
15 Ethylen oder von Reduktionsmitteln reduziert, um die katalytisch aktive Spezies auszubilden, die die Polymerisation katalysiert. Die Zusammensetzung des Katalysators, seine Struktur und die Aktivierungsbedingungen haben einen entscheidenden Einfluß auf die Leistung des Katalysators im Polymerisationsverfahren, die Aktivität des Katalysators, die Struktur und die Eigenschaften des entstehenden Polymers.

20

Trotz intensiver Studien sind die exakten Details, wie diese Katalysatoren die Polymerisationskinetiken und Polymereigenschaften beeinflussen, noch nicht vollständig aufgeklärt. Daher führen kleine Änderungen der Zusammensetzung oder Struktur des Katalysators häufig zu überraschenden Effekten.

25

US 3,130,188 betrifft einen Kieselgel-geträgerten Chromoxidkatalysator, der, bevor er aktiviert wird, mit anorganischen Fluoriden wie Ammoniumhexafluorosilikat dotiert wird. Dieser Katalysator zeigt eine erhöhte Polymerisationsaktivität und das erhaltene Polyethylen weist eine enge Molekulargewichtsverteilung auf.

In M. P. McDaniel, Advances in Catalysis, 33, 47 – 98, 1985, wird offenbart, dass Fluor-dotierte Cr(VI)/Kieselgel-Katalysatoren eine erhöhte Aktivität bei niedrigen Kalzinierungstemperaturen aufweisen. Weiterhin wird beschrieben, dass sich die elektronische Umgebung des Chroms wesentlich durch die Fluorid-Dotierung verändert, womit
5 eine unterdrückte Abbruchrate erklärt wird. Die Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Polymere wird zum Teil enger, was auf eine einheitlichere Umgebung des Chroms schließen lässt.

DE-A 25 40 279 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Polymeri-
10 sation von Olefinen auf der Basis von Cr(VI)/Kieselgel, worin das Trägermaterial ein Kieselsäure-Xerogel ist, das auf eine spezielle Weise hergestellt wird. Dieses Xerogel wird mit Chromtrioxid oder einer Chromverbindung, die bei einer anschließenden Aktivierung in Chromtrioxid übergeht, beladen und anschließend in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von > 10 Vol.-% enthaltenden Gasstrom bei Tempe-
15 raturen von 400 bis 1000°C aktiviert.

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Polymerisation von Olefinen gemäß DE-A 25 40 279, umfassend:

- 20 a) Herstellung eines feinteiligen Kieselsäure-Xerogels, durch
- a1) Einsatz eines 10 bis 25 Gew.-% Feststoff (berechnet als SiO₂) enthaltenden teilchenförmigen Kieselsäure-Hydrogels, das weitgehend kugelförmig ist und einen Teilchendurchmesser von 1 bis 8 mm aufweist und erhalten wird durch
 - 25 a11) Einbringen einer Natrium- bzw. Kalium-Wasserglaslösung in einen unter Drall stehenden Strom einer wässrigen Mineralsäure, sowohl längs als auch tangential zum Strom,
 - a12) tropfenförmiges Versprühen des entstehenden Kieselsäure-Hydrosols in ein gasförmiges Medium,

- a13) Erstarrenlassen des versprühten Hydrosols in dem gasförmigen Medium,
- a14) Befreiung des erhaltenen weitgehend kugelförmigen Partikel des Hydrogels von Salzen ohne vorherige Alterung durch Waschen,
- 5 a2) Extraktion von mindestens 60 % des im Hydrogel enthaltenen Wassers mittels einer organischen Flüssigkeit,
- a3) Trocknung des erhaltenen Gels bis bei 180°C und einem Vakuum von 13 mbar während 30 min. kein Gewichtsverlust mehr auftritt (Xerogel-Bildung),
- 10 a4) Einstellen des Teilchendurchmessers des gewonnenen Xerogels auf 20 bis 2000 µm,
- b) Beladen des Xerogels aus einer Lösung von Chromtrioxid oder einer unter den Bedingungen der Stufe c) in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung heraus mit Chrom, und
- 15 c) Aktivierung des resultierenden Produkts in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Vol.-% enthaltenden Gasstrom bei einer Temperatur von 400 bis 1100°C.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist eine Weiterbildung dieses Verfahrens zur Herstellung eines Katalysators auf der Basis von Cr(VI)/Kieselgel. Der erhaltene Katalysator soll dazu geeignet sein, Polyethylen oder Ethylencopolymere mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil bereitzustellen. Insbesondere soll Polyethylen erhalten werden mit einem ausgewogenen Verhältnis von Spannungsrissbeständigkeit zu Schlagzähigkeit.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe b) oder c) eine Fluorid-Dotierung mit einem Fluorierungsmittel durchgeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Polyolefinen, insbesondere von Polyethylen oder Ethylencopolymeren, mit ausgewogenen Produkteigenschaften. Insbesondere werden Polymere erhalten, die eine hohe Spannungsrissbeständigkeit bei gleichzeitig hoher Schlagzähigkeit aufweisen. Diese Eigenschaften verhalten
5 sich üblicherweise gegensätzlich.

Die Herstellung des Katalysatorträgers und die Aufbringung des Chroms erfolgt, wie in DE-A 25 40 279 beschrieben.

10 **Stufe a)**

Wesentlich für den ersten Schritt der Herstellung des Trägermaterials ist, dass ein Kieselsäure-Hydrogel eingesetzt wird, das einen relativ hohen Feststoffgehalt von 10 bis 25 Gew.-% (berechnet als SiO_2), bevorzugt von 12 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 14 bis 20 Gew.-% aufweist und weitgehend kugelförmig ist. Dieses Kieselsäure-Hydrogel
15 wurde auf eine spezielle Weise, die in den Stufen a11) bis a14) beschrieben ist, hergestellt. Die Stufen a11) bis a13) sind in DE-A 21 03 243 näher beschrieben. Stufe a14), das Waschen des Hydrogels, kann beliebig erfolgen, beispielsweise nach dem Gegenstromprinzip mit bis zu 80°C warmem und schwach ammoniakalkalischem (pH-Wert bis etwa 10) Wasser.

20

Die Extraktion des Wassers aus dem Hydrogel (Stufe a2)) erfolgt vorzugsweise mit einer organischen Flüssigkeit, die besonders bevorzugt mit Wasser mischbar ist, aus der Reihe der C_1 - bis C_4 -Alkohole und/oder der C_3 - bis C_5 -Ketone. Besonders bevorzugte Alkohole sind tert.-Butanol, i-Propanol, Ethanol und Methanol. Aus der Reihe der Ke-
25 tone ist Aceton bevorzugt. Die organische Flüssigkeit kann auch aus Gemischen der oben genannten organischen Flüssigkeiten bestehen, wobei in jedem Fall die organische Flüssigkeit vor der Extraktion weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3 Gew.-% Wasser enthält. Die Extraktion kann in üblichen Extraktionsvorrichtungen, z.B. Säulenextraktoren, erfolgen.

Die Trocknung (Stufe a3)) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 30 bis 140°C, besonders bevorzugt von 80 bis 110°C und bei Drücken von bevorzugt 1,3 mbar bis Atmosphärendruck. Dabei sollte, aus Gründen des Dampfdrucks, einer steigenden Temperatur auch ein steigender Druck und umgekehrt zugeordnet werden.

5

Das Einstellen des Teilchendurchmessers des gewonnenen Xerogels (Stufe a4)) kann beliebig, z.B. durch Mahlen und Sieben erfolgen.

Stufe b)

- 10 Die Aufbringung des Chromtrioxids auf das Xerogel erfolgt vorzugsweise aus einer 0,05 bis 5 Gew.-%-igen Lösung von Chromtrioxid in einem C₃- bis C₅-Keton oder aus einer 0,05 bis 15 Gew.-%-igen Lösung einer unter den Bedingungen der Stufe c) in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung in einem C₁- bis C₄-Alkohol, wobei das jeweilige Lösungsmittel nicht mehr als 20 Gew.-% Wasser enthalten darf. Dabei wird
- 15 das Xerogel in der Lösung aus der entsprechenden Chromverbindung suspendiert und die flüssigen Bestandteile der Reaktionsmischung werden unter dauernder, möglichst homogener, Durchmischung abgedampft. Dabei sollte die Restfeuchte, worin der Gehalt an organischen Lösungsmitteln eingeschlossen ist, des mit der Chromkomponente beladenen Xerogels nicht mehr als 20 Gew.-% flüchtige Bestandteile, bevorzugt nicht mehr
- 20 als 10 Gew.-% flüchtige Bestandteile, bezogen auf das Xerogel, betragen.

- Geeignete Chromkomponenten sind neben Chromtrioxid und einem Chromhydroxid lösliche Salze des dreiwertigen Chroms mit einer organischen oder anorganischen Säure, wie Acetate, Oxalate, Sulfate, Nitrate. Besonders bevorzugt werden solche Salze
- 25 eingesetzt, die beim Aktivieren rückstandsfrei in Chrom(VI) übergehen, wie Chrom(III)nitrat-nona-hydrat.

Der in Stufe b) gewonnene Katalysator weist einen Chromgehalt von im allgemeinen 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, auf.

5 **Stufe c)**

Die Aktivierung des Katalysators kann in üblicher Weise erfolgen, wobei die Bedingungen so gewählt sein sollten, dass das Chrom im fertigen Katalysator im wesentlichen im sechswertigen Zustand (Cr(VI)) vorliegt.

- 10 Die Aktivierung erfolgt vorzugsweise in einem wasserfreien Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Vol.-% enthaltenden, Gasstrom, z.B. in Luft, bei einer Temperatur von 400 bis 1100°C, bevorzugt von 500 bis 800°C, besonders bevorzugt von 600 bis 700°C.

15

Fluorid-Dotierung

- Die Dotierung mit Fluorid kann in Stufe a), in Stufe b) oder in Stufe c) erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Dotierung in Stufe b) durchgeführt, wobei ein Fluorierungsmittel zusammen mit der gewünschten Chromkomponente, beispielsweise durch Coimprägnierung des Trägers mit einer Lösung des Fluorierungsmittels und der gewünschten Chromverbindung, aufgebracht wird.
- 20

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Dotierung mit Fluor im Anschluss an die Aufbringung des Chroms während der Aktivierung in Stufe c) des erfindungsgemäßen Verfahrens. Dabei wird die Fluorid-Dotierung besonders bevorzugt zusammen mit der Aktivierung bei Temperaturen von 400 bis 900°C in Luft durchgeführt. Eine geeignete Vorrichtung dazu ist beispielsweise ein Wirbelschichtaktivator.
- 25

Als Fluorierungsmittel sind alle üblichen Fluorierungsmittel wie ClF_3 , BrF_3 , BrF_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (Ammoniumhexafluorosilikat), NH_4BF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$, NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_3\text{PF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ und $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ geeignet. Bevorzugt werden Fluorierungsmittel ausgewählt aus $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_4BF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$, NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_3\text{PF}_6$ eingesetzt. Besonders bevorzugt wird $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ eingesetzt.

Das Fluorierungsmittel wird im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des eingesetzten Katalysators, eingesetzt. In Abhängigkeit von der Fluoridmenge im Katalysator können die Eigenschaften der hergestellten Polymere variiert werden.

Erfindungsgemäß wird weiterhin ein Katalysator für die Polymerisation von Olefinen vorgestellt, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, in dem der erfindungsgemäße Katalysator eingesetzt wird. Dieser Katalysator eignet sich für die Homo- und Copolymerisation von Olefinen, bevorzugt von Ethen und C_3 - bis C_8 - α -Monoolefinen. Besonders bevorzugt wird der erfindungsgemäße Katalysator in der Polymerisation von Ethen eingesetzt. Die Polymerisation kann in üblicher Weise erfolgen, wobei bevorzugt in Suspension oder Trockenphase polymerisiert wird. Im allgemeinen ist die Mitverwendung von Wasserstoff als Molekulargewichtsregler nicht erforderlich, es können jedoch auch solche Regler in kleinen Mengen mitverwendet werden.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Herstellung von Polyolefinen sind Polyolefine zugänglich, die ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil besitzen. Insbesondere die Copolymerisation von Ethen mit α -Olefinen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators führt zu Polyethylen mit einer niedrigen Fließrate von 1 bis 100 g/10 min, bevorzugt von 1,5 bis 50 g/10 min, besonders bevorzugt von 2 bis 30 g/10 min. Aufgrund der niedrigen Fließrate sind diese Polyethylene hervorragend verarbeitbar. Dabei läßt sich die Fließrate des gebildeten Polyethylens über den Fluorid-

gehalt des erfindungsgemäßen Katalysators steuern. Je größer der Fluoridgehalt im Katalysator ist, desto niedriger ist die Fließrate, d.h. die Polymereigenschaften können gesteuert werden.

- 5 Auch die anderen Polymereigenschaften werden durch die Dotierung mit Fluorid beeinflusst. So weist das unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators erhaltene Polyethylen beispielsweise eine engere Molekulargewichtsverteilung auf, als das mit den entsprechenden nicht dotierten Katalysatoren hergestellte Polyethylen. Trotz der engen Molekulargewichtsverteilung verschlechtern sich die Schwelleigenschaften der
- 10 mit dem erfindungsgemäßen Katalysator hergestellten Polyolefine nicht. Aus diesen Polyolefinen hergestellte Produkte weisen eine hohe Zeitstandfestigkeit auf. Des weiteren sind sowohl die Schlagzähigkeit als auch die Spannungsrissbeständigkeit trotz der engen Molekulargewichtsverteilung hoch. Das ist überraschend, da gemäß „Polymere Wirkstoffe“, Hrsg. H. Batzer, Band III, Seite 70, Tabelle 1.17, Thieme Verlag, Stuttgart,
- 15 New York, 1984, üblicherweise die Schlagzähigkeit mit einer engen Molmassenverteilung steigt, während die Spannungsrissbeständigkeit mit einer breiteren Molmassenverteilung steigt.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, indem man ein Olefin oder ein Olefingemisch in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysators polymerisiert.
- 20

- Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Polyethylen weist eine hohe Spannungsrissbeständigkeit sowie eine hohe Schlagzähigkeit auf, was besonders hervorzuheben ist, da sich diese Eigenschaften üblicherweise gegensätzlich verhalten, d.h., bei Erhöhung der Spannungsrissbeständigkeit sinkt die Schlagzähigkeit und umgekehrt. Das erhaltene Polyethylen eignet sich beispielsweise zur Herstellung von Blasformen wie Kanistern oder anderen Behältern, die mit Lösungsmitteln oder Gefahrstoffen in Berührung kommen. Des weiteren eignet sich das erhaltene Polyethylen unter anderem
- 25
- 30 zur Herstellung von Folien, Rohren, Rohrverkleidungen und IBC.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatoren ermöglichen somit die Herstellung von Polyolefinen, insbesondere von Polyethylen, mit optimierten Produkteigenschaften. Dabei sind insbesondere die niedrige Fließrate und somit gute Verarbeitbarkeit sowie eine hohe Spannungsrissbeständigkeit bei gleichzeitig hoher
5 Schlagzähigkeit zu erwähnen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

10 Beispiele

1. *Herstellung des Kieselsäure-Xerogels*

Es wird eine in der Figur in DE-A 2 103 243 dargestellte Mischdüse mit folgenden Daten benutzt: Der Durchmesser der zylindrischen, aus einem Kunststoffschlauch gebildeten Mischkammer beträgt 14 mm, die Mischraumlänge (einschließlich Nachmisch-
15 strecke) 350 mm. Nahe der stirnseitig verschlossenen Eintrittsseite der Mischkammer ist eine tangentielle Einlaufbohrung von 4 mm Durchmesser für die Mineralsäure angebracht. Es schließen sich vier weitere Bohrungen mit ebenfalls 4 mm Durchmesser und gleicher Einlaufrichtung für die Wasserglaslösung an, wobei der Abstand der Bohrungen voneinander, in Längsrichtung der Mischkammer gemessen, 30 mm beträgt. Für die
20 primäre Mischzone ist demnach das Verhältnis von Länge zu Durchmesser etwa gleich 10:1. Für die sich anschließende sekundäre Mischzone liegt dieses Verhältnis bei 15. Als Spritzmundstück wird ein flachgedrücktes, leicht nierenförmig ausgebildetes Rohrstück über das Austrittsende des Kunststoffschlauches geschoben.

25 Beschickt wird diese Mischvorrichtung mit 325 l/h 33-gewichtsprozentiger Schwefelsäure von 20°C mit einem Betriebsdruck von ca. 3 bar sowie 1100 l/h Wasserglaslösung (hergestellt aus technischem Wasserglas mit 27 Gew.-% SiO₂ und 8 Gew.-% Na₂O durch Verdünnung mit Wasser) mit einem Litergewicht von 1,20 kg/l und einer Temperatur von ebenfalls 20°C mit einem Druck von ebenfalls ca. 3 bar. In der mit dem

Kunststoffschlauch ausgekleideten Mischkammer wird durch fortschreitende Neutralisation ein unbeständiges Hydrosol mit einem pH-Wert zwischen 7 und 8 gebildet, das bis zur vollständigen Homogenisierung noch etwa 0,1 s in der Nachmischzone verbleibt, bevor es durch das Düsenmundstück als fächerförmiger Flüssigkeitsstrahl in die Atmosphäre gespritzt wird. Der Strahl zerteilt sich während des Fluges durch die Luft in einzelne Tropfen, die infolge der Oberflächenspannung in eine weitgehend kugelige Form übergehen und die noch während ihres Fluges innerhalb ca. einer Sekunde zu Hydrogel-Kugeln erstarren. Die Kugeln haben eine glatte Oberfläche, sind glasklar, enthalten etwa 17 Gew.-% SiO₂ und haben folgende Kornverteilung

| | | |
|----|----------|-----------|
| 10 | > 8 mm | 10 Gew.-% |
| | 6 – 8 mm | 45 Gew.-% |
| | 4 – 6 mm | 34 Gew.-% |
| | < 4 mm | 11 Gew.-% |

(Die Kornverteilung kann durch Verwendung anderer Düsenmundstücke beliebig variiert werden.)

Die Hydrogel-Kugeln werden am Ende ihres Fluges in einem Waschturm aufgefangen, der nahezu vollständig mit Hydrogel-Kugeln gefüllt ist, und in dem die Kugeln sofort ohne Alterung mit ca. 50°C warmem, schwach ammoniakalischem Wasser in einem kontinuierlich verlaufenden Gegenstromprozeß salzfrei gewaschen werden.

20

Durch Sieben isoliert man die Kugeln, die einen Durchmesser im Bereich von 2 bis 6 mm haben und füllt 112 kg dieser Kugeln in ein Extraktionsfass mit Zulauf an der Oberseite, einem Siebboden und einem schwanenhalsförmigen Überlauf, welcher an der Fassunterseite angeschlossen ist und den Flüssigkeitsstand im Fass so hoch hält, dass die Hydrogel-Kugeln vollkommen mit Flüssigkeit bedeckt sind. Dann läßt man solange Ethanol mit einer Geschwindigkeit von 60 l/h zulaufen, bis die Dichte des am Überlauf austretenden Ethanol-Wassergemisches bis 0,826 g/cm³ gesunken ist; es sind dann etwa 95 % des in dem Hydrogel enthaltenen Wassers extrahiert.

25

Die dabei erhaltenen Kugeln werden dann solange getrocknet (12 Stunden bei 120°C unter einem Vakuum von 20 mbar), bis bei 180°C unter einem Vakuum von 13 mbar während 30 Minuten kein Gewichtsverlust mehr auftritt.

- 5 Anschließend werden die getrockneten Kugeln gemahlen und durch Sieben die Xerogel-Teile isoliert, die Durchmesser von 40 bis 300 µm haben.

Aufbringen der aktiven Komponente

- 10 Die Xerogel-Teilchen werden mit einer 3,56 gew.-%-igen Chromnitratlösung ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) in Methanol für 5 Stunden behandelt und unter Vakuum von Methanol befreit, so dass die erhaltene Katalysatorstufe einen Chromgehalt von 1 Gew.-% Cr, bezogen auf die Gesamtmasse enthält.

Aktivierung und Dotierung

- 15 Die Aktivierung erfolgt bei 600 bzw. 650°C mit Luft in einem Wirbelschichtaktivator. Die Fluorid-Dotierung mit 1 Gew.-% bzw. 2 Gew.-% Ammoniumhexafluorosilikat (ASF) (Fluorid-Gehalt, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators) erfolgt beim Aktivieren. Zur Aktivierung wird die Katalysatorvorstufe innerhalb 1 Stunde auf 350°C aufgeheizt, 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten, anschließend bis auf die ge-
20 wünschte Aktivierungstemperatur aufgeheizt, 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend abgekühlt, wobei bei einer Temperatur von 350°C unter N_2 abgekühlt wird.

- 25 Tabelle 1 faßt die hergestellten Katalysatoren (Aktivierungstemperatur, ASF-Dotierung) zusammen:

Tabelle 1

| Katalysator | T _{akt.} [°C] | ASF-Dotierung ³⁾ | Haltezeit |
|------------------|------------------------|-------------------------------------|-----------|
| 1 | 600 | 1 Gew.-% ASF bei Akt. ²⁾ | 2h |
| 2 | 600 | 2 Gew.-% ASF bei Akt. | 2h |
| 3V ¹⁾ | 600 | - | 2h |
| 4 | 650 | 1 Gew.-% ASF bei Akt. | 2h |
| 5 | 650 | 2 Gew.-% ASF bei Akt. | 2h |
| 6V ¹⁾ | 650 | - | 2h |

¹⁾ Vergleichsversuch

²⁾ Gew.-% ASF, Fluorid-Gehalt in ASF, bezogen auf die Gesamtmenge des Katalysators, die bei der Aktivierung zugegeben werden

5 ³⁾ ASF = Ammoniumhexafluorosilikat

Polymerisationsversuche

Die Polymerisationsversuche werden im 0,2 m³-PF(= particle forming loop reactor)-Schleifenreaktor durchgeführt. Die Einstellung der Schmelzfließrate (HLMFR: 8 bis 10 g/10 min) und der Dichte (0,945 bis 0,948 g/cm³) erfolgt über die Hexenkonzentration bzw. Ethenkonzentration im Suspensionsmittel (Isobutan). Alle Katalysatorvarianten werden bei konstanter Reaktortemperatur von 103,8°C polymerisiert. Der Reaktordruck beträgt 39 bar. Der Polymerausstoß liegt zwischen 22 bis 24 kg/h. Für die optimale Durchmischung des Reaktorinhalts wird eine Grasselpumpe mit 2100 Upm betrieben.

15

Tabelle 2 zeigt die Reaktortemperatur und die Polymeranalyse der im 0,2 m³-Schleifenreaktor mit ASF-modifizierten Katalysatoren hergestellten Chargen und von Vergleichsversuchen (V).

-13-

Tabelle 2

| Katalysator | P/K [g/g Kat.] ¹⁾ | T _{AKT} [°C] | HLMFR [g/10 ⁻²] | [η] [dl/g] ³⁾ | Dichte [g/ml] | SD [g/l] ⁴⁾ | M _w ⁵⁾ [g/mol] | M _n ⁶⁾ [g/mol] | Q ⁷⁾ |
|-------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| 1 | 3500 | 103,8 | 5,9 | 4,15 | 0,9437 | 527 | 400216 | 19964 | 20,0 |
| 2 | 4800 | 103,8 | 5,4 | 3,96 | 0,9443 | 520 | 422888 | 25960 | 16,3 |
| 3V | 2800 | 103,8 | 6,4 | 4,14 | 0,9448 | 522 | 400053 | 18359 | 21,7 |
| 4 | 4100 | 103,8 | 9,4 | 3,64 | 0,9443 | 509 | 322753 | 25687 | 12,6 |
| 5 | 5100 | 103,8 | 8,3 | 3,56 | 0,9438 | 510 | 330264 | 21140 | 15,6 |
| 6V | 3300 | 103,8 | 8,1 | 3,81 | 0,9454 | 511 | 371850 | 17623 | 21,1 |

¹⁾ Polymer/Katalysatormenge; ²⁾ Schmelzfließrate; ³⁾ Viskosität; ⁴⁾ Schüttdichte; ⁵⁾ gewichtsmittleres Molekulargewicht;

⁶⁾ zahlenmittleres Molekulargewicht; ⁷⁾ $\frac{M_w}{M_n}$ = Polydispersität

Tabelle 3 zeigt die Kerbschlagzähigkeit (azk) und die Spannungsrissbeständigkeit (ESCR) von Polyethylen, hergestellt mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren und mit Vergleichskatalysatoren.

5 Tabelle 3

| Katalysator | ESCR ¹⁾ /[h] | azk ²⁾ , 23°C [kJ/m ²] | azk ²⁾ , -30°C [kJ/m ²] |
|-------------|---|---|--|
| 1 | 43 ³⁾ (>576 ⁴⁾) | 251 | 177 |
| 2 | 46 ³⁾ | 276 | 191 |
| 3V | 33 ³⁾ (>576 ⁴⁾) | 222 | 147 |
| 5 | 24 ³⁾ | - | - |
| 6V | 19 ³⁾ | 195 | 127 |

¹⁾ Spannungsrissbeständigkeit; ²⁾ Kerbschlagzähigkeit;

³⁾ ESCR-Rundscheiben von ZKP/P bei 80°C/3 bar;

⁴⁾ ESCR-Rundscheiben von ZKP/P bei 50°C/3 bar

10

Das mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellte Polyethylen zeichnet sich gegenüber dem in Vergleichsversuchen hergestellten Polyethylen insbesondere durch eine hohe Spannungsrissbeständigkeit bei gleichzeitig hoher Kerbschlagzähigkeit aus.

15

Prüfmethoden

Die Schmelzfließrate (HLMFR = High Load Melt Flow Rate) wurde nach ISO 1133 bei 190°C unter einer Last von 21,6 kg (190°C/21,6 kg) ermittelt.

- 5 Die Dichte [g/cm^3] wurde nach ISO 1183 bestimmt.

Der Staudingerindex (η)[dl/g] wurde nach ISO 1628 (bei 130°C, 0,001 g/ml Decalin) ermittelt.

- 10 Die Schüttdichte (SD) [g/l] wurde nach DIN 53468 ermittelt.

Die Schlagzähigkeit (azk) [kJ/m^2] wurde nach ISO 180/1A ermittelt.

- 15 Die Spannungsrißbeständigkeit (ESCR = Environmental Stress Crack Resistance) wurde im Rundscheiben-Bolzentest (RB) nach Elenac CAL entsprechend des im QM-Handbuch von Elenac CAL festgelegten Verfahrens bestimmt. Prüfbedingungen: 50°C bzw. 80°C/3 bar/5 % Lutensol FSA, 10/2 mm Pressplatte (geritzt).

- 20 Die Bestimmung der Molmassenverteilungen und der daraus abgeleiteten Mittelwerte M_n , M_w und M_w/M_n erfolgte mittels Hochtemperatur-Gelpermeations-Chromatographie (GPC) in Anlehnung an DIN 55672 unter folgenden Bedingungen: Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluß: 1 ml/min, Temperatur: 140°C, Kalibrierung mit PE Standards.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Polymerisation von Olefinen, umfassend:
 - a) Herstellung eines feinteiligen Kieselsäure-Xerogels, durch
 - a1) Einsatz eines 10 bis 25 Gew.-% Feststoff (berechnet als SiO_2) enthaltenden teilchenförmigen Kieselsäure-Hydrogels, das weitgehend kugelförmig ist und einen Teilchendurchmesser von 1 bis 8 mm aufweist und erhalten wird durch:
 - a11) Einbringen einer Natrium- bzw. Kalium-Wasserglaslösung in einen unter Drall stehenden Strom einer wässrigen Mineralsäure, sowohl längs als auch tangential zum Strom,
 - a12) tropfenförmiges Versprühen des entstehenden Kieselsäure-Hydrosols in ein gasförmiges Medium,
 - a13) Erstarrenlassen des versprühten Hydrosols in dem gasförmigen Medium,
 - a14) Befreiung des erhaltenen weitgehend kugelförmigen Hydrogels von Salzen ohne vorherige Alterung durch Waschen,
 - a2) Extraktion von mindestens 60 % des im Hydrogel enthaltenen Wassers mittels einer organischen Flüssigkeit,
 - a3) Trocknung des erhaltenen Gels, bis bei 180°C und einem Vakuum von 13 mbar während 30 min. kein Gewichtsverlust mehr auftritt (Xerogel-Bildung),
 - a4) Einstellen des Teilchendurchmessers des gewonnenen Xerogels auf 20 bis 2000 μm ,

- b) Beladen des Xerogels aus einer Lösung von Chromtrioxid oder einer unter den Bedingungen der Stufe c) in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung heraus mit Chrom, und
- c) Aktivierung des resultierenden Produkts in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Vol.-% enthaltenden Gasstrom bei einer Temperatur von 400 bis 1100°C,
- dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe b) oder in Stufe c) eine Fluorid-Dotierung mit einem Fluorierungsmittel durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe a) ein Kiesel säure-Hydrogel mit einem Feststoffgehalt von 12 bis 20 Gew.-% eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion in Stufe a) mittels einer organischen Flüssigkeit aus der Reihe der C₁- bis C₄-Alkohole und/oder der C₃- bis C₅-Ketone erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion in Stufe a) mittels einer organischen Flüssigkeit, die weniger als 3 Gew.-% Wasser enthält, durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufbringung des Chromtrioxids auf das Xerogel in Stufe b) aus einer 0,05 bis 15 Gew.-%-igen Lösung von Chromtrioxid in einem C₃- bis C₅-Keton oder aus einer 0,05 bis 15 Gew.-%-igen Lösung einer unter den Bedingungen der Stufe c) in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung in einem C₁- bis C₄-Alkohol erfolgt, wobei das jeweilige Lösungsmittel nicht mehr als 20 Gew.-% Wasser enthalten darf.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Fluorid-Dotierung in Stufe c) zusammen mit der Aktivierung bei einer Temperatur von 400 bis 900°C in Luft durchgeführt wird.
- 5
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Fluorierungsmittel, ausgewählt aus $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_4BF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{PF}_6$ und NH_4HF_2 eingesetzt wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorierungsmittel in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des eingesetzten Katalysators, eingesetzt wird.
9. Katalysator für die Polymerisation von Olefinen, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 15
10. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, in dem man ein Olefin oder ein Olefingemisch in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator nach Anspruch 9 eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 01/05452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F10/00 C08F4/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 589 350 A (BASF AG) 30 March 1994 (1994-03-30) page 4, line 25 - line 31; claims 1,7 | 1-10 |
| X | EP 0 535 516 A (BASF AG) 7 April 1993 (1993-04-07) page 4, line 41 - line 54; claims 1,6; example 2 | 1-10 |
| Y | DE 25 40 279 A (BASF AG) 24 March 1977 (1977-03-24) cited in the application the whole document | 1-10 |
| Y | EP 0 555 747 A (BASF AG) 18 August 1993 (1993-08-18) page 2, line 12 - line 31; claims; examples | 1-10 |
| | --- -/- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2001

Date of mailing of the international search report

20/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 01/05452

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 3 130 188 A (HOGAN JOHN P) 21 April 1964 (1964-04-21) cited in the application claims; examples ----- | 9 |
| X | EP 0 589 472 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 30 March 1994 (1994-03-30) page 3, line 9 -page 4, line 13; claims; examples ----- | 9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05452

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0589350 A | 30-03-1994 | DE 4231749 A | 24-03-1994 |
| | | DE 59305319 D | 13-03-1997 |
| | | ES 2096823 T | 16-03-1997 |
| | | FI 934151 A | 24-03-1994 |
| | | HU 65998 A,B | 29-08-1994 |
| | | US 5455216 A | 03-10-1995 |
| | | US 5625013 A | 29-04-1997 |
| EP 0535516 A | 07-04-1993 | DE 4132894 A | 08-04-1993 |
| | | AT 140932 T | 15-08-1996 |
| | | DE 59206844 D | 05-09-1996 |
| | | ES 2090441 T | 16-10-1996 |
| | | FI 924388 A | 05-04-1993 |
| | | JP 5255438 A | 05-10-1993 |
| | | KR 255047 B | 01-05-2000 |
| | | US 5310712 A | 10-05-1994 |
| DE 2540279 A | 24-03-1977 | AT 347122 B | 11-12-1978 |
| | | AT 668276 A | 15-04-1978 |
| | | BE 846093 A | 10-03-1977 |
| | | FR 2323703 A | 08-04-1977 |
| | | GB 1550951 A | 22-08-1979 |
| | | GB 1550952 A | 22-08-1979 |
| | | JP 1314297 C | 28-04-1986 |
| | | JP 52033984 A | 15-03-1977 |
| | | JP 60038405 B | 31-08-1985 |
| EP 0555747 A | 18-08-1993 | DE 4204259 A | 19-08-1993 |
| | | DE 59306302 D | 05-06-1997 |
| | | ES 2100378 T | 16-06-1997 |
| | | JP 5279420 A | 26-10-1993 |
| | | US 5352658 A | 04-10-1994 |
| US 3130188 A | 21-04-1964 | FR 1302764 A | 02-01-1963 |
| | | GB 927966 A | 06-06-1963 |
| EP 0589472 A | 30-03-1994 | US 5364915 A | 15-11-1994 |
| | | CA 2097365 A,C | 26-03-1994 |
| | | CN 1089625 A,B | 20-07-1994 |
| | | DE 69305823 D | 12-12-1996 |
| | | DE 69305823 T | 13-03-1997 |
| | | ES 2093346 T | 16-12-1996 |
| | | HU 66108 A,B | 28-09-1994 |
| | | JP 6184233 A | 05-07-1994 |
| | | NO 933427 A | 28-03-1994 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05452

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08F10/00 C08F4/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 0 589 350 A (BASF AG) 30. März 1994 (1994-03-30) Seite 4, Zeile 25 - Zeile 31; Ansprüche 1,7 | 1-10 |
| X | EP 0 535 516 A (BASF AG) 7. April 1993 (1993-04-07) Seite 4, Zeile 41 - Zeile 54; Ansprüche 1,6; Beispiel 2 | 1-10 |
| Y | DE 25 40 279 A (BASF AG) 24. März 1977 (1977-03-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument | 1-10 |
| | -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. September 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/09/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kaumann, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05452

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | EP 0 555 747 A (BASF AG) 18. August 1993 (1993-08-18) Seite 2, Zeile 12 - Zeile 31; Ansprüche; Beispiele | 1-10 |
| X | US 3 130 188 A (HOGAN JOHN P) 21. April 1964 (1964-04-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele | 9 |
| X | EP 0 589 472 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 30. März 1994 (1994-03-30) Seite 3, Zeile 9 -Seite 4, Zeile 13; Ansprüche; Beispiele | 9 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05452

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0589350 A | 30-03-1994 | DE 4231749 A | 24-03-1994 |
| | | DE 59305319 D | 13-03-1997 |
| | | ES 2096823 T | 16-03-1997 |
| | | FI 934151 A | 24-03-1994 |
| | | HU 65998 A,B | 29-08-1994 |
| | | US 5455216 A | 03-10-1995 |
| | | US 5625013 A | 29-04-1997 |
| EP 0535516 A | 07-04-1993 | DE 4132894 A | 08-04-1993 |
| | | AT 140932 T | 15-08-1996 |
| | | DE 59206844 D | 05-09-1996 |
| | | ES 2090441 T | 16-10-1996 |
| | | FI 924388 A | 05-04-1993 |
| | | JP 5255438 A | 05-10-1993 |
| | | KR 255047 B | 01-05-2000 |
| | | US 5310712 A | 10-05-1994 |
| DE 2540279 A | 24-03-1977 | AT 347122 B | 11-12-1978 |
| | | AT 668276 A | 15-04-1978 |
| | | BE 846093 A | 10-03-1977 |
| | | FR 2323703 A | 08-04-1977 |
| | | GB 1550951 A | 22-08-1979 |
| | | GB 1550952 A | 22-08-1979 |
| | | JP 1314297 C | 28-04-1986 |
| | | JP 52033984 A | 15-03-1977 |
| | | JP 60038405 B | 31-08-1985 |
| EP 0555747 A | 18-08-1993 | DE 4204259 A | 19-08-1993 |
| | | DE 59306302 D | 05-06-1997 |
| | | ES 2100378 T | 16-06-1997 |
| | | JP 5279420 A | 26-10-1993 |
| | | US 5352658 A | 04-10-1994 |
| US 3130188 A | 21-04-1964 | FR 1302764 A | 02-01-1963 |
| | | GB 927966 A | 06-06-1963 |
| EP 0589472 A | 30-03-1994 | US 5364915 A | 15-11-1994 |
| | | CA 2097365 A,C | 26-03-1994 |
| | | CN 1089625 A,B | 20-07-1994 |
| | | DE 69305823 D | 12-12-1996 |
| | | DE 69305823 T | 13-03-1997 |
| | | ES 2093346 T | 16-12-1996 |
| | | HU 66108 A,B | 28-09-1994 |
| | | JP 6184233 A | 05-07-1994 |
| | | NO 933427 A | 28-03-1994 |
| | | | |